Оптимизация процессов газофазного получения кремниевых и кремний-германиевых пленок

Б.М. Абдурахманов*, С.Р. Бойко, Х.Б. Ашуров, Ш.К. Кучканов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А.Арифова АН РУз, ул. Дормон йули, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 01.04.2021

* Corresponding author: e-mail bogarab@mfil.ru, Phone: : +998-97-744-40-79

Одним из важнейших технологических параметров при газофазном получении эпитаксиальных кремниевых Si/Si или гетероструктур типа Si-Ge/Si является содержание галогенида, осаждаемого из газовой фазы полупроводника в парогазовый смеси с водородом. В работе предложена новая методика расчета концентрации тетрахлорида кремния или любого легирующего галогенида в составе парогазовой смеси. Эта методика даёт более точное совпадение с результатами прямых измерений содержания тетрахлорида кремния, проведённых различными методами. Использование новой методики расчёта позволяет снизить уровень брака на производстве и повысить однородность параметров наращиваемых слоёв по задаваемым толщине и удельному сопротивлению как внутри, так и между партиями изготавливаемых структур.

Ключевые слова: осаждение из газовой фазы, давление паров, концентрация тетрахлорида кремния, газовый поток, давление в реакторе и в испарителе, температура испарителя, однородность параметров наращиваемых слоёв.

One of the most important technological parameters in the gas-phase preparation of epitaxial silicon Si/Si or heterostructures of the Si-Ge/Si type is the halogenide content in semiconductor deposited from the gas phase into a vapor-gas mixture with hydrogen. The paper proposes a new method for calculating the concentration of silicon tetrachloride or any alloying halide in the composition of the vapor-gas mixture. This technique gives a much more accurate agreement with the results of direct measurements of the content of silicon tetrachloride, carried out by various methods.The use of a new calculation method allows to reduce the level of rejects in production and to increase the uniformity of the parameters of the layers being built up according to the specified thickness and resistivity both within and between batches of manufactured structures.

Keywords: vapor deposition, vapor pressure, silicon tetrachloride concentration, gas flow, pressure in the reactor and in the evaporator, evaporator temperature, uniformity of the parameters of the layers being grown

https//doi.org/10.52304/.v23i2.242

I. Введение

Осаждение материалов из газовой фазы в процессах водородного восстановления их галогенидов является одним из самых распространённых на практике способов получения кремния, германия, бора, а также ряда металлов, находящих применение в электронной технике, как напрямую, так и в качестве легирующих компонентов для пленок Si и Ge, а также пленок в гетероэпитаксиальных структурах, пленки и подложки в которых выполнены из различных полупроводниковых материалов. Одной из разновидностей таких структур являются

эпитаксиальные слои твёрдых растворов кремний-германий, осажденные на кремниевые подложки (ЭСТР Si-Ge/Si), содержащие как одинаковую по толщине плёнки концентрацию Ge, так и варизонные, концентрация германия в которых возрастает к свободной поверхности пленки [1, 2]. Необходимо отметить, что процесс водородного восстановления применяется как для изготовления массивных кристаллов, н-р, поликристаллического кремния-сырца [3], так и для получения разнообразных пленочных структур [4]. Наиболее распространены кремниевые однослойные эпитаксиальные структуры (КОЭС) и кремниевые структуры с диэлектриче-ской изоляцией (КСДИ), являющиеся основным полуфабрикатом для производства изделий микроэлектроники.

Для управляемого получения Si-сырца, КОЭС, КСДИ или гетероструктур с заданными электрофизическими характеристиками необходимо обеспечить точное задание и поддержание в течение всего технологического цикла вели-чины основных параметров операции осаждения кремния из газовой фазы, включая температуру поверхности осаждения, расход или линейную скорость перемещения парогазовой смеси (ПГС) вдоль поверхности осаждения и содержание в ней галогенидов кремния, наиболее применимыми из которых являются трихлорсилан ($SiHCl_3$) и тетрахлорид кремния ($SiCl_4$) [5, 6]. Столь же важное значение имеет правильное задание концентрации реагентов в парогазовой смеси при получении ЭСТР Si-Ge/Si [7, 8].

II. Описание объекта и методов исследования

В работе приведены данные о новой методике расчета состава парогазовой смеси (ПГС), кинетике основных операций получения КОЭС и КСДИ в диапазоне варьирования исходных параметров процесса, перекрывающем обычно применяемые на практике режимы. На рис. 1 приведена упрощенная газовая схема установки для получения КОЭС, КСДИ или гетероструктур Si-Ge/Si. Видно, что поступающая в реактор ПГС формируется в системе с испарителями барботажного типа, термо-статируемыми при заданной температуре, через которые пропускается несущий газ водород, а расход водорода через каждый испаритель и его расход в байпасной, то есть разбавляющей линии, обычно определяют с помощью поплавочных ротаметров.

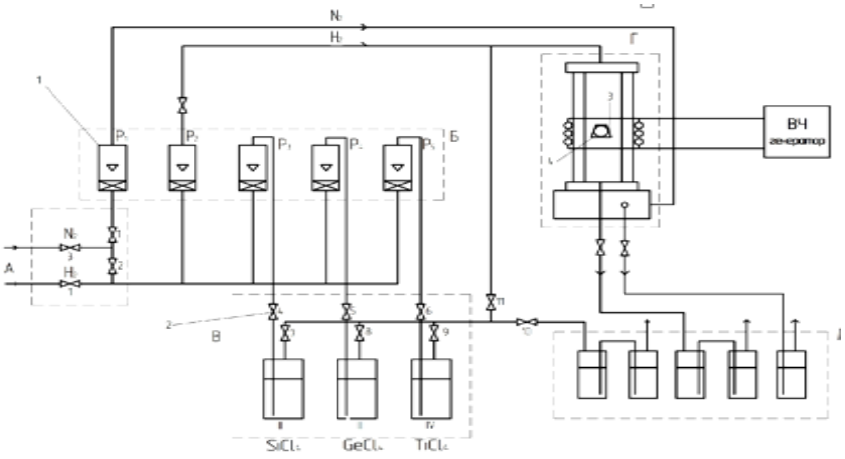


Рисунок 1. Схема установки наращивания эпитаксиальных слоев кремния и ЭСТР Si-Ge при легировании наращиваемых слоёв примесью титана. Блоки: А – газораспределительный; Б – ротаметров, В – испарители, Г – реакторный, Д – сброс, масляные затворы на скруббер.

Содержание того или иного компонента в ПГС для системы с несколькими испарителями (рис. 1), частным случаем которого является выражение для концентрации отдельного компонента, н-р $SiCl_4$, и одного испарителя, на практике обычно рассчитывают с использованием формулы Амрона [9]:

$$C = \frac{P_m f}{(P - P_m)(F + f)}, \qquad (1)$$

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

где P_m – давление насыщенного пара тетрахлорида кремния при заданной температуре испарителя; P – давление в системе; F – разбавляющий поток газа-носителя; f – поток газа-носителя через испаритель.

На практике используют и другое выражение, также полученное Амроном,

$$C = \frac{P_m f}{\{F(P - P_m) + f P\}}. \qquad (2)$$

Из анализа выражения (1) следует, что при $P=P_m$, а это легко достигается на практике для $SiCl_4$ и $SiHCl_3$, имеющих сильную зависимость давления паров от температуры, их концент-рация в ПГС становится равной бесконечности ($C=\infty$). Согласно (2) в этом случае $C=1$ вне зависимости от соотношения и величины потоков газа-носителя через испаритель и в байпасной линии, а также суммарного потока водорода в реактор.

III. Новая методика расчета и ее экспериментальная проверка

Нетрудно видеть, что результат расчета по [9] в обоих случаях не имеет физического смысла. Амрон [9] проводил расчет по каждому испарителю из предположения о замкнутом объеме, в то время как любое оборудование для осаждения из газовой фазы представляет собой открытую проточную систему, что хорошо видно на схеме рис. 1, согласно которой ПГС формируется в блоке испарителей, проходит реакторный блок, где из нее в результате водородного восстановления выделяют часть искомого полупроводника или легирующего компонента, а затем остатки и газообразные продукты реакции в виде HCl, H_2, $SiHCl_3$, $SiCl_2$, $SiCl_4$ и т.д. пропускаются через блок сброса (Д) на скруберр на нейтрализацию и далее на дожигание водорода.

В частности, при выводе выражения (2) в [9] принято, что поток газа-носителя через испаритель равен

$$f = f_0 \frac{kT}{(P - P_m)},$$

где f_0 – поток газа по данным ротаметра; T – температура в системе, $K=P_т/T_т$, где $P_т$, $T_т$ – давление и температура при тарировке ротаметра.

Такого в проточной системе быть не может. Поток газа-носителя через испаритель – это и есть собственно поток, измеряемый ротаметром.

Проведем более строгий расчет состава ПГС и сделаем это с учетом реального избыточного давления в испарителе, возникающего вследствие сопротивления газовых коммуникаций на пути из испарителя к реактору и от реактора к скрубберу, как это впервые было предложено в [10].

Рассмотрим систему с n параллельно включенными испарителями и j компонентами (аналог варианта, приведенного на рис. 1). Сделаем следующие допущения:

– в системе справедливы законы идеального газа;

– жидкости в испарителях полностью взаимно растворены;

– насыщение H_2 компонентами происходит в полном соответствии с их равновесным парциальным давлением.

В такой системе разбавляющий поток в реактор равен

$$F_0' = F_0 \frac{P_{p_0}}{T_0} \frac{T}{P},$$

где F_0 – поток по данным ротаметра, м^3/с; P_{p0} – давление в ротаметра, н/м^2; P – давление в реакторе, н/м^2; T_0 – температура H_2 на входе в систему, К; T – температура H_2 в реакторе, К. Поток H_2 в i-тый испаритель в этих условиях будет равен

$$f_i' = f_i \frac{P_{p_i}}{T_0} \cdot \frac{T_i}{P_i}, \qquad (3)$$

где f_i – поток по данным ротаметра м^3/с; P_{pi} – давление в ротаметра, н/м^2; T_i, P_i – температура и давление в испарителе. Поток H_2 из i-того испарителя в реакторе равен

$$f_i'' = f_i' \frac{P_{p_i}}{T_0} \frac{T}{P}. \qquad (3')$$

Обший поток H_2 в реактор равен

$$F_i = F_0' + \sum_{i=1}^{n} f_i'',$$

т.е.

$$F = \frac{T}{PT_0}\left(P_{p0}F_0 + \sum_{i=1}^{n} f_i P_{pi}\right).$$

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

Для одного испарителя по закону Бойля-Мариотта можно записать соотношение:

$$f_{вых}P_i = f_i'\left[P_i + \sum_{j=1}^{m}(x_jP_j)_i\right], \qquad (4)$$

где $f_{вых}$ – поток ПГС из испарителя, м^3/с; $(x_j)_i$ – концентрация j-той жидкости в i-том испарителе; P_j – давление насыщенных паров этой жидкости при T_i; m –число жидких компонентов в системе. Из (4) следует

$$f_{вых} = f_i + \frac{f_i'}{P_i}\sum_{j=1}^{m}(x_jP_j)_i\ . \qquad (5)$$

Второе слагаемое в (5) отражает суммарный поток пара жидких компонентов из испарителя. Поток j-го компонента из i-го испарителя, следовательно, равен

$$\left(f_j\right)_i = f_i'\frac{(x_jP_j)_i}{P_i}.$$

а на входе в реактор с учетом(3)

$$\left(f_j\right)_i = f_i\frac{P_{pi}T}{T_0P_iP}(x_jP_j)_i\,.$$

Полный поток пара j-го компонента в реактор

$$f_j = \sum_{i=1}^{n}\left(f_j\right)_i, \qquad f_j = \frac{T}{T_0P}\sum_{i=1}^{n}f_i\frac{P_{pi}}{P_i}(x_jP_j)_i\,.$$

Суммарный поток пара в реактор $f = \sum_{j=1}^{m} f_j$

$$f = \frac{T}{T_0P}\sum_{j=1}^{m}\sum_{i=1}^{n}f\frac{P_{pi}}{P_i}(x_jP_j)_i.$$

Отношение потока пара j-го компонента к общему потоку H_2 определится как $П_j = f_j / F$

$$П_j = \frac{\sum_{i=1}^{n}f_i\frac{P_{pi}}{P_i}(x_jP_j)_i}{F_0P_{p_0} + \sum_{i=1}^{n}f_iP_{pi}}$$

Мольная доля j-го компонента в парогазовой смеси в реакторе определяется отношением

$$M_j = \frac{\sum_{i=1}^{n}f_i\frac{P_{pi}}{P_i}(x_jP_j)_i}{F_0P_{p_0} + \sum_{i=1}^{n}f_iP_{pi} + \sum_{j=1}^{m}\sum_{i=1}^{n}f_i\frac{P_{pi}}{P_i}(x_jP_j)_i}. \qquad (6)$$

Рассмотрим наиболее интересные для практики частные случаи.

1. Система с одним испарителем и одним компонентом. Мольная доля компонента в ПГС описывается выражением

$$M = \frac{fP_m}{F_0P_0 + f\,P_u + f\,P_m}, \qquad (7,1)$$

где F_0, f – соответственно потоки H_2 разбавляющий и в испаритель; P_0, P_u – давление в линии разбавляющего потока (практически давление в реакторе, в испарителе, P_m – давление компонента насыщенного пара при данной температуре испарителя.

2. Система с двумя параллельно включенными испарителями, заполненными одним и тем же компонентом и термостатированными при одинаковой температуре.

Концентрация равна

$$M = \frac{(f_1 + f_2)P_m}{F_0P_0 + f_1(P_1 + P_m) + f_2(P_2 + P_m)}, \qquad (7,2)$$

где f_1, f_2, P_1, P_2 – потоки и давления соответственно в первом и втором испарителях.

3. Система с двумя испарителями: в первом из них один компонент, во втором, наряду с основным, находится легирующий компонент в концентрации X. Мольная доля основного компонента равна

$$M_1 = \frac{f_1P_{11} + f_2P_{12}(1-X)}{F_0P_0 + f_1(P_1 + P_{11}) + f_2[P_2 + P_{12}(1-X) + P_{22}X]} \qquad (7,3)$$

где P_1, P_2 – давление в 1-ом и 2-ом испарителях; P_{11}, P_{12} – давление насыщенного пара основного компонента соответственно в 1-ом и 2-ом испарителях; P_{22} – давление насыщенного пара легирующего компонента, добавленного во 2-ой испаритель. Мольная доля легирующего компонента равна

$$M_2 = \frac{f_2P_{22}X}{F_0P_0 + f_1(P_1 + P_{11}) + f_2[P_2 + P_{12}(1-X) + P_{22}X]}. \qquad (7,4)$$

Расчетные кривые по Амрону (ур-е 2) и предложенной нами методике были сопоставлены с результатами прямых измерений концентрации тетрахлорида кремния в ПГС, проведенных методами вымораживания паров $SiCl_4$, пропускаемых за определенный промежу-

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

ток времени, с последующим взвешиванием испарителя $SiCl_4$ непосредственно в ходе эксплуатации при постоянной температуре и постоянном расходе водорода через него по изменению уровня жидкого $SiCl_4$ в испарителе в ходе его эксплуатации, а также с помощью специально разработанного прибора-анализатора состава ПГС [11].

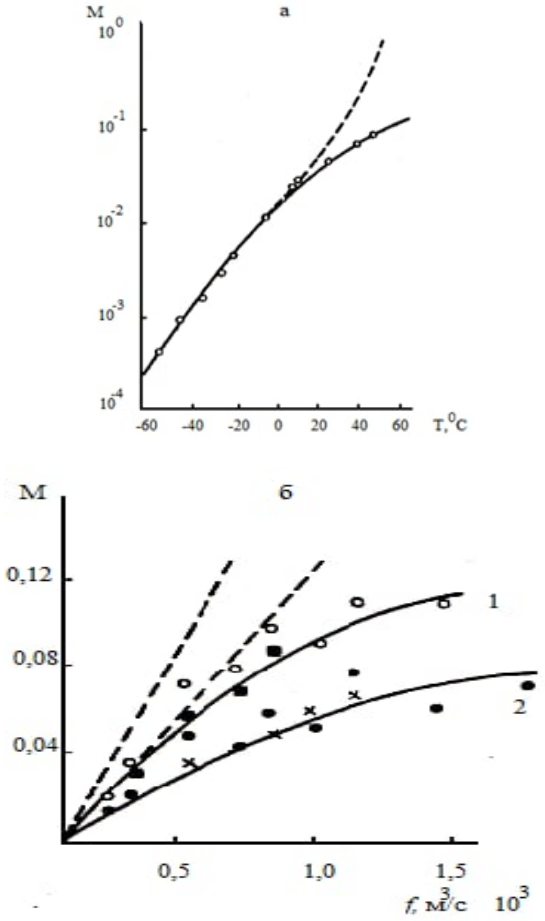


Рисунок 2. Зависимости концентрации тетрахлорида кремния в ПГС (мольн. доли) от температуры (верхний рисунок) испарителя при суммарном потоке H_2 6.7×10^{-5} м^3/с и потоке через испаритель 0.75×10^{-5} м^3/с и от расхода водорода через испаритель (нижний рисунок), термостатированный при 295 К при суммарном потоке водорода 1.7×10^{-3} м^3/с (1) и 2.5×10^{-3} м^3/. Пунктиром показан расчёт по Амрону [9]; сплошные линии – расчет по предлагаемой методике (7); «белые» кружки – вымораживание $SiCl_4$; черные квадраты – взвешивание испарителя; черные кружки – измерение состава ПГС с помощью прибора-анализатора $SiCl_4$ в ПГС по теплопроводности [11]; крестики – оценка расхода $SiCl_4$ по изменению уровня жидкого тетрахлорида кремния.

Результаты сопоставления приведены на рис. 2. Видно, что расчет по формуле (7) (сплошные кривые) близок к эксперименту, в то время как расчет по (2) сильно противоречит экспериментальным данным. Расхождение расчета по (2) с экспериментом резко возрастает при повышении температуры испарителя выше 0°C. То есть в диапазоне температур испарителя, близких к комнатной, и вследствие относительной простоты ее обеспечения и поддержания, наиболее употребляемая на практике грубая ошибка в оценке состава ПГС по (2) неизбежна. Это особенно хорошо видно из сопоставления расчетных и экспериментальных данных, полученных при варьировании расхода водорода через испаритель, термостатированный при комнатной температуре (рис. 2). Расчет состава ПГС по предлагаемой нами методике, наоборот, дает хорошую сходимость с экспериментом, поскольку впервые учитывает реальные избыточные давления в реакторе и испарителе.

Таким образом, новая методика впервые учитывает реальные избыточные давления в испарителе и в реакторе. Последнее обстоятельство влияет не только на правильность задания и поддержания концентрации тетрахлорида кремния в ПГС, но и на кинетику роста слоев и должно рассматриваться как один из основных параметров процесса осаждения.

IV. Заключение

Использование расчета по (7) позволяет изготавливать КОЭС или гетероэпитаксиальные структуры Si-Ge/Si с заданными свойствами, а также в производственных условиях получить существенный экономический эффект за счёт повышения однородности параметров наращиваемых слоев в этих структурах. Важно, что однородность параметров обеспечивается и между партиями, получаемых как на одной, так и на нескольких установках и, тем самым, достигается снижение уровня брака в промышленном производстве КОЭС, КСДИ Si-сырца и другой продукции, изготовление которой ведется осаждением из газовой фазы.

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.

Метаданные

Optimization of the processes of gas-phase production of silicon and silicon-germanium films

B.M. Abdurakhmanov, S.P. Boyko, Kh.B. Ashurov, Sh.K. Kuchkanov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after U.A. Arifov, Durmon yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

One of the most important technological parameters in the gas-phase preparation of epitaxial silicon Si/Si or heterostructures of the Si-Ge/Si type is the halogenide content in semiconductor deposited from the gas phase into a vapor-gas mixture with hydrogen. The paper proposes a new method for calculating the concentration of silicon tetrachloride or any alloying halide in the composition of the vapor-gas mixture. This technique gives a much more accurate agreement with the results of direct measurements of the content of silicon tetrachloride, carried out by various methods.The use of a new calculation method allows to reduce the level of rejects in production and to increase the uniformity of the parameters of the layers being built up according to the specified thickness and resistivity both within and between batches of manufactured structures.

Keywords: vapor deposition, vapor pressure, silicon tetrachloride concentration, gas flow, pressure in the reactor and in the evaporator, evaporator temperature, uniformity of the parameters of the layers being grown.

Литература (References)

[1] K.L. Lyutovich, J.T. Abdurakhmanov, L.L. Lukashevich, I.V. Drachuk. Uzbek Journal of Physics No.5-6, 31 (1997).
[2] J.T. Abdurakhmanov, I.V. Drachuk, K.L. Lyutovich. Uzbek Journal of Physics No.5-6, 74 (1997).
[3] A.B. Naumov, S.I. Plekhanov. IX Mejdunarodnoya konferensiya po aktualnym problemam fiziki, materialovedeniya, texnologii i diagnostiki kremniya, nanorazmernykh struktur i priborov na ego osnove («Kremniy-2012») (Sankt-Peterburgb, s. 12, 2012).
[4] V.V. Kharchenko. Voprosy epitaksial'nogo osajdeniya kremniya (Tashkent, 1976).
[5] A.B. Naumov, S.I. Plekhanov. Tsvetnaya metallurgiya No.6, 70-76 (2013).
[6] A.B.Naumov. Rynok polikristallicheskogo kremniya: sostoyanie i perspektivi. Elektronika No.9, 1-8 (2015).
[7] Sh.K. Kuchkanov, Kh.B. Ashurov. Tech. Phys. Lett. **44**, No.4, 334 (2018).
[8] Kh.B. Ashurov, B.M. Abdurakhmanov, Sh.K. Kuchkanov, S.J. Nigmatov, S.E. Maksimov. Uzbek Journal of Physics **15**, No.1-2, 83-87 (2013).
[9] J. Amron. Electrochem. Tech. **2**, 327 (1964).
[10] B.M. Abdurakhmanov, S.R. Boyko, A.S. Kuznetsov, I.F. Kustov, M.S. Saidov, V.V. Kharchenko. Informatsionnoe soobshenie No.304 (Izdatelstvo «Fan», Tashkent 1983).
[11] B.M. Abdurakhmanov, V.V. Kharchenko, V.P. Pashkudenko. Pribor dlya opredeleniya soderjaniya tetraxlorida kremniya v vodorode. Avtorskoe svidetelstvo SSSR №387263..
[12] B.M. Abdurakhmanov, Kh.B. Ashurov, M.Sh. Qurbonov. Khimiko-metallurgicheskiy heredel kremnezema v monosilanovoe syr'e dlya solnechnoy energetiki i nanoelektroniki. Monografiya (Izdatelstvo «Navroz», Tashkent, 2018).

Кремний ва кремний-германий плёнкаларини газ фазали ишлаб чиқариш жараёнларини оптималлаштириш

Б.М. Абдурахманов, С.Р. Бойко, Х.Б. Ашуров, Ш.К. Кучканов

У.А. Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўч., 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Эпитаксиал кремний Si/Si ёки Si-Ge/Si типидаги гетероструктураларни газ фазали ишлаб чикаришдаги энг мухим технологик параметрлардан бири бу газ фазасидан водород билан буғ-газ аралашмасида ўстирилган яримўтказгичли галогенит таркибидир. Бу ишда кремний тетрахлорид ёки буғ аралашмаси таркибидаги ҳар қандай галоген концентрациясини ҳисоблашнинг янги усули таклиф қилинган.Ушбу усул билан амалга оширилган кремний тетрахлорид таркибини тўғридан-тўғри ўлчаш натижалари жуда катта аниқликга эга. Ҳисоблашнинг янги методологиясидан фойдаланиш, ишлаб чиқаришда рад этиш даражасини пасайтириш ва ишлаб чиқарилган қалинлик ва қаршилигига конструкциялар ичида ҳам улар орасида ҳам белгиланган қалинлик ва қаршиликга қараб барпо этиладиган қатламлар параметрларининг бир-ҳиллигини оширишга имкон беради.

Калит сўзлар: газ фазасидан ёғилиши, тетрохлорид кремнийнинг концентрацияси, газ оқими, реакторда ва буғланиш мосламасидаги босим, буғланиш ҳарорати, ўстирилаётган қатлам параметрларининг бир ҳиллиги.

©Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2021 г.